

冶金过程原理

中南矿冶学院《冶金过程原理》编写小组编

一九七三年九月

中国科学院冶金研究所技术资料

登记号 5119 分类号

1973年 10月 15日

毛主席语录

领导我们事业的核心力量是中国共产党。
指导我们思想的理论基础是马克思列宁主义。

人民，只有人民，才是创造世界历史的动力。

人们为着要在自然界里得到自由，就要用自然科学来了解自然，克服自然和改造自然，从自然里得到自由。

无产阶级认识世界的目的，只是为了改造世界，此外再无别的目的。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

76.10.31
144.1

前 言

在毛主席的无产阶级革命路线的光辉指引下，我国社会主义革命和社会主义建设正在深入发展，各条战线呈现一派大好形势，工农业生产及技术革新的高潮正在蓬勃兴起。

伟大领袖毛主席教导我们：“中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。”全国人民，正在遵循毛主席的伟大教导，自力更生，奋发图强，为把社会主义祖国建设得更加繁荣昌盛，在阶级斗争、生产斗争和科学实验三大革命运动中作出了自己的贡献。

为了适应冶金工业及教育革命发展的需要，中南矿冶学院有色冶金系《冶金过程原理》编写小组（由有色冶金系有色重金属冶炼教研室、冶金物理化学教研室和基础课部物理化学教研室部分同志组成）在学院党委和系党总支的领导下编写了本书，可供有关高等院校师生及厂矿和研究单位专业人员参考。

按研究对象及科学范围来说，冶金过程原理的主要内容是：（1）研究冶金过程的方向和平衡，以确定反应进行的可能性及其进行的条件和限度；（2）研究冶金过程的机理和速度，以确定反应进行的步骤、分析影响反应进行的因素和探索提高反应速度的途径。从而，冶金原理的任务在于研究冶金过程中发生的物理化学变化的实质以及各参变数之间的关系，确定所研究的冶金过程的基本规律。为了这个目的，通常是应用化学热力学和化学动力学以及物质结构等方法。借助于所得到的研究成果，使得我们有可能找出最有利的冶金条件，并在科学实验的基础上制定合理的生产工艺流程与新的操作方法和技术规程。

本书将就上述主要内容已有的研究成果，按照提取冶金过程的特点分成十四章加以系统的综合和论述。1~9章属于火法冶金过程，10~13章属于湿法冶金过程，14章关于熔盐的物理化学，本应属于火法冶金的内容，但考虑到熔盐电解与水溶液电解在原理上相类似，为了便于说明问题，故将其编排在湿法冶金过程之后。

由于我们学习马列主义、毛泽东思想不够，水平有限，书中可能存在不少缺点、错误，殷切希望读者同志们提出批评指正。

(ZK471/34)
ZK471/20

中南矿冶学院有色冶金系《冶金过程原理》编写小组



目 录

第一章 金属和合金的熔化和凝固

§ 1—1 金属的熔化和凝固过程	1
一、金属熔化和凝固过程的某些特征	1
二、金属熔化和凝固过程的热力学	3
(一) 金属熔化和凝固过程平衡的相变参数	3
(二) 相变过程中金属的等压位随温度的变化	6
§ 1—2 合金的凝固及基于合金结晶规律的金属精炼过程	9
一、合金结晶过程的某些特征	9
二、二元合金系中的相平衡	9
(一) 类质同晶合金系及其中发生的相变过程	9
(二) 二元合金系的等压位	11
(三) 二元合金系的等压位—浓度曲线及其应用	13
(四) 有三相平衡存在的二元合金系	15
三、金属的熔析精炼	17
四、金属区熔精炼	18

第二章 金属和合金的蒸发、升华和凝结

§ 2—1 火法冶金中的挥发现象	22
§ 2—2 金属蒸发过程的某些特征	22
一、表面蒸发过程	22
二、等温蒸发过程	23
§ 2—3 金属蒸发和凝结过程的热力学	23
一、金属的蒸气压曲线	23
二、金属的蒸气压方程	26
三、计算问题	26
四、精确的 $P-T$ 关系式	27
五、金属的相对挥发度及与此有关的火法冶金过程	29
六、金属蒸发和升华的等压位变化	31
七、外压对蒸气压的影响	32
八、蒸发热和蒸发熵	33
九、纯金属过热蒸气凝结的热力学分析	34

十、有不凝结气体存在时金属蒸气的凝结	36
十一、关于金属蒸气凝结的计算问题	37
§ 2-4 合金溶液的蒸气压和沸点	40
一、完全互溶的二元合金系的蒸气压和沸点与成分的关系	40
(一) 液相是理想溶液—蒸气相是理想气体混合物的二元系	40
1. 蒸发压与成分的关系	40
2. 计算问题	41
3. 沸点与成分的关系	42
(二) 液相是非理想溶液—蒸气相是理想气体混合物的二元系	43
1. 蒸气压与成分的关系	43
2. 计算问题	45
3. 沸点与成分的关系	47
二、部分互溶的二元合金系的蒸气压和沸点与成分的关系	47
三、完全不互溶的二元合金系的蒸气压	54
§ 2-5 合金的蒸馏过程	54
一、在大气压下进行的蒸馏过程	54
二、在真空下进行的蒸馏过程	55
(一) 金属真空蒸馏精炼和真空升华提纯的概况	55
(二) 真空对合金蒸馏过程所起的作用	56
(三) 真空蒸发的特点	57
(四) 真空蒸馏过程的速度	58
1. 金属在“分子状况下”的蒸发速度及实际的蒸发速度	58
2. 凝结速度方程	59
3. 扩散速度方程	59
4. 蒸馏过程的宏观速度	60
5. 蒸馏时间的确定	61
6. 关于蒸馏速度和蒸馏时间的计算问题	62

第三章 碳酸盐的焙解

§ 3-1 研究化合物生成—离解反应的意义	65
§ 3-2 生成—离解反应的热力学	65
一、关于离解压和化学亲和力的概念	65
二、反应的方向	66
三、反应的热力学计算	68
§ 3-3 影响离解压和化学亲和力的因素	70
一、凝聚相分散度的影响	70
二、杂质的影响	71
三、相变的影响	72

第四章 氧化物的生成—离解过程

§ 4—1 氧化物的生成—离解反应的热力学	73
一、金属氧化物的稳定度及其衡量标准	73
二、氧化物生成反应的热力学计算及各种氧化物的 $\Delta Z^\circ - T$ 关系图	74
三、分阶段进行的生成—离解反应	78
(一) 铁的氧化物	78
(二) 其他元素的氧化物	83
四、氧化物分解析出金属的反应	84
五、金属—氧系的态状图	85
六、溶液中的生成—离解反应	88
七、金属的氧化精炼	95
§ 4—2 金属氧化的动力学	96

第五章 金属氧化物的还原

§ 5—1 概 述	101
一、碳还原及氢还原	101
二、金属热还原法	101
§ 5—2 金属氧化物还原反应的一般理论	102
§ 5—3 金属热还原	103
一、氧化铬的铝热还原	105
二、金属氧化物在真空条件下的热还原	111
§ 5—4 金属氧化物被CO及C的还原	114
一、C—O系燃烧反应的热力学分析	114
二、金属氧化物被CO还原的基本规律	120
三、金属氧化物被固体碳还原的一般规律	122
§ 5—5 复杂体系内的还原反应	124
一、结合形态的氧化物的间接还原与直接还原	125
二、形成中间化合物时的还原	128
三、溶液中的间接还原和直接还原	129
四、被还原的金属与另一元素形成化合物	132
§ 5—6 铁氧化物还原反应的热力学分析	133
一、 Fe_2O_3 的还原	133
二、 Fe_3O_4 的还原	134
三、 FeO 的还原	135
§ 5—7 铁的渗碳	139
§ 5—8 氧化锌还原的理论基础	142
§ 5—9 金属氧化物用氢还原	145

一、用氢还原铁氧化物	147
二、用氢还原三氧化钨	148
三、用氢还原 $FeCr_2O_4$	119
§ 5—10 用气体还原剂还原金属氧化物的反应机理及动力学	150

第六章 硫化物的火法冶金

§ 6—1 概 述	155
§ 6—2 金属硫化物的热力学性质	156
§ 6—3 硫化物的氧化	158
一、硫化物的氧化焙烧	159
二、硫化物的硫酸化焙烧	160
三、硫酸盐标准生成等压位与温度关系图的应用	163
四、硫化物焙烧的动力学	165
五、硫化物焙烧过程中的接触作用	168
§ 6—4 硫化物的造钼过程	169
一、钼及一般造钼原理	169
(一) 关于钼的简介	169
(二) 造钼反应的一般原理	170
二、硫化铜矿的造钼熔炼	172
(一) 铜钼的形成过程	172
(二) 铜钼的形成反应	173
(三) 铜钼的理论组成	174
1. 铜钼的理论组成 (不考虑铜钼的熔化温度)	174
2. 铜钼的组成及其熔度	175
(四) 铜钼的次要成分	181
(五) 关于铜钼组成的总结	183
三、钼的物理化学性质	183
§ 6—5 钼的吹炼过程	188
§ 6—6 硫化过程在火法有色冶金中的其他应用	191
一、金属的硫化精炼	192
二、硫化精矿的沉淀熔炼	195

第七章 卤化过程

§ 7—1 氯化冶金	196
一、氯化过程的应用	196
二、金属氯化物的蒸气压及挥发性	197
三、金属的氯化过程	199
四、金属氧化物的氯化过程	202

(一) 用单体氯的氯化	202
(二) 添加还原剂的氯化(还原氯化)	204
(三) 用氯化氢及其他气态氯化剂的氯化	206
(四) 用固体氯化剂的氯化	208
五、金属硫化物的氯化过程	209
六、氯化过程的逆反应	211
七、氯化过程的选择性	211
八、反应物及生成物的活度对氯化过程的影响	212
九、氯化过程的动力学	214
十、在还原气氛中的氯化过程—离析法	215
(一) 食盐的分解及 HCl 气体的形成	215
(二) 氯化铜的气化	216
(三) 铜的离析	216
§ 7-2 氟化冶金	217
§ 7-3 碘化冶金	224

第八章 羰化过程

§ 8-1 概 述	227
§ 8-2 羰基化合物的一般性质	228
§ 8-3 羰化物生成和分解反应的热力学	229
§ 8-4 羰化反应的动力学	231
一、羰化物的生成	231
二、羰化物的分解	234
§ 8-5 镍高镍的羰化法	235
一、羰基镍的生成	235
二、羰基镍的分解	237

第九章 冶金炉渣

§ 9-1 概 述	239
§ 9-2 冶金炉渣的组成及分类	240
一、冶金炉渣的组成	240
二、炉渣的酸碱度	241
三、炉渣的分类	245
§ 9-3 在工业生产上对于炉渣的要求	245
§ 9-4 炉渣的平衡状态图	246
一、 SiO_2-CaO 系	247
二、 SiO_2-FeO 系	249
三、 SiO_2-MgO 系	250

四、 $SiO_2-Al_2O_3$ 系	251
五、 $FeO-MgO$ 系	251
六、 $CaO-Al_2O_3$ 系	251
七、 $CaO-Fe_2O_3$ 系	252
八、 $CaO-FeO-SiO_2$ 三元系	253
九、 $CaO-SiO_2-Al_2O_3$ 系	256
§ 9—5 液态炉渣的结构	261
一、分子理论	261
二、离子理论	265
§ 9—6 炉渣的物理化学性质	269
一、熔融炉渣的导电度	269
二、熔融炉渣的粘度	273
三、熔融炉渣的表面张力	277
四、熔融炉渣的热含量	280
五、炉渣的比重	282
六、熔融炉渣对炉衬的腐蚀性	283
七、炉渣的熔化和凝固	283
§ 9—7 黑色冶金炉渣的精炼作用	284
一、炉渣的氧化作用	284
二、炉渣在脱硫过程中的作用	286
三、炉渣在脱磷过程中的作用	288
§ 9—8 金属在炉渣中的损失及降低损失的途径	289

第十章 湿法冶金的热力学

§ 10—1 反应的标准等压位变化	296
一、 pH 的作用	296
二、电位的作用	297
三、形成络合物的作用	297
§ 10—2 反应的平衡式	298
一、固相之间的平衡	298
二、液相与固相之间的平衡	298
§ 10—3 水的稳定性	299
§ 10—4 $Me-H_2O$ 系电位— pH 图的绘制和应用	299

第十一章 矿物的浸出

§ 11—1 概 述	304
§ 11—2 浸出过程的热力学	304

§ 11—3 金属的浸出	306
一、金银的氰化	306
二、铜镍的氨浸	310
§ 11—4 金属氧化物的浸出	314
一、金属氧化物的酸浸出	314
(一) 锌焙砂的浸出	315
(二) 含镍红土矿的高压酸煮法	317
(三) 络铁矿的酸煮法	319
二、铀矿的氧化浸出	319
三、还原浸出	322
§ 11—5 金属硫化物的浸出	323
一、概 述	323
二、金属硫化物浸出的理论基础	324
(一) 金属硫化物浸出的热力学	324
1. $S-H_2O$ 系	324
2. $MeS-H_2O$ 系	325
(二) 金属硫化物浸出的动力学	328
三、金属硫化物的常压酸浸出	331
(一) 铜镍高硫的盐酸浸出实践	332
(二) 铜矿的 Fe^{3+} 浸出	333
(三) 细菌浸出	334
四、金属硫化物的高压氧浸出	336
(一) 影响高压氧浸出的因素	336
(二) 硫化物高压氧浸出的应用	339
1. 硫化物高压氧酸浸出	339
2. 硫化物高压氧氨浸出	341
五、硫化物的常压碱浸出	344
(一) 碱性溶剂的种类	344
(二) 硫化矿常压碱浸的应用	345

第十二章 浸出液的净化

§ 12—1 几种常用的净化方法	347
§ 12—2 离子沉淀法	347
一、水解净化法	347
二、硫化沉淀法	351
(一) 用硫化沉淀法制备镍钴精矿	358
(二) 用硫化法净化镍钴溶液	360
§ 12—3 置换沉淀法	361

一、置换原理.....	361
二、置换沉淀法的应用.....	363
(一) 铁屑置换法.....	364
(二) 锌粉置换法.....	365
(三) 用镍粉置换铜.....	366
§ 12—4 有机萃取法.....	367
一、概 述.....	367
二、萃取原理.....	367
三、萃取过程及萃取剂.....	370
四、萃取在湿法冶金中的应用.....	374
§ 12—5 离子交换法.....	382
一、概 述.....	382
二、离子交换过程的理论.....	382
三、离子交换剂.....	381
四、离子交换在湿法冶金中应用.....	385

第十三章 从净化液中沉淀金属

§ 13—1 概 述.....	389
§ 13—2 高压氢还原法.....	389
一、高压氢还原的热力学.....	389
二、高压氢还原的动力学.....	396
三、高压氢还原生产铜、镍、钴粉.....	401
§ 13—3 金属从水溶液中的电解沉积.....	403
一、电 解.....	404
(一) 电极反应.....	404
(二) 分解电压与极化现象.....	405
(三) 水溶液的电导.....	408
二、电极过程中的液相传质过程.....	409
(一) 关于液相传质过程的意义.....	409
(二) 电极附近的扩散传质——扩散电流.....	410
(三) 对流对扩散电流的影响.....	412
(四) 迁移电流.....	414
(五) 浓差极化方程.....	415
三、电化学极化.....	416
(一) 极化电流密度与超电压的关系.....	416
(二) 氢的超电压.....	419
(三) 溶液组成对氢超电压的影响.....	422
(四) 氧的超电压.....	422

四、金属电极过程——阴极过程	421
(一) 实现金属离子还原的可能性	421
(二) 电结晶	425
(三) 几种阳离子同时放电	428
(四) 均匀金属电积物对电流分布的要求	431
五、金属电极过程——阳极过程	434
(一) 可溶性金属的阳极溶解	434
(二) 金属的钝化	436
六、电流效率与电能效率	439
(一) 电流效率	439
(二) 电能效率化	441
七、铜的水溶液电积	442
(一) 电解条件的分析	442
(二) 杂质在电解过程中的行为	446
(三) 槽电压的分析	448
(四) 电能的消耗	451
八、铜的电解精炼	451
(一) 电极过程及极化曲线	452
(二) 电解时各种杂质的行为	454
(三) 电解条件的分析	456
(四) 槽电压的分析	459

第十四章 熔盐物理化学

§ 14—1 概 述	463
§ 14—2 熔盐结构的基本概念	465
一、研究熔盐结构的基本手段	465
(一) x -射线衍射法	465
(二) 电导法	465
(三) 喇曼光谱法	466
(四) 其他方法	466
二、主要的熔盐结构模型	467
(一) 空穴模型的基本概念	467
(二) 细胞模型的基本概念	468
(三) 各种模型与实验结果比较	469
§ 14—3 熔盐中若干重要的物理化学性质	470
一、熔盐相图	470
(一) 单组分熔盐的熔点和沸点与结构的关系	470
(二) 二元系相图	471

一、熔盐中其他一些重要的物理化学性质	472
(一) 密度	472
(二) 粘度	473
(三) 表面张力	473
§ 14—4 熔盐中的迁移性质	474
一、熔盐中的扩散	474
(一) 熔盐中扩散的特征	474
(二) 扩散机理	475
二、电导	478
(一) 电导与熔盐结构的关系	479
(二) 电导与温度的关系	480
(三) 电导与扩散系数的关系	482
(四) 电导与粘度的关系	483
三、熔盐中的离子迁移数	485
§ 14—5 熔盐中的平衡电位	487
一、熔盐中可逆电池类型及其热力学性质	487
二、熔盐中的参比电极	491
三、熔盐中的电位次序	493
§ 14—6 熔盐中的不可逆电极过程	498
一、分解电压	499
二、极化及极化的类型	500
三、熔盐中电极过程的特点	501
§ 14—7 金属在熔盐中的溶解	503
一、金属在熔盐中溶解的研究方法	503
二、金属在熔盐中的溶解机理	505
三、影响金属溶解的因素	508
四、金属在熔盐中的溶解平衡	509
§ 14—8 熔盐电解中的现象和原因	509
一、法拉第定律在熔盐电解中的适用性	510
二、电流效率和各种影响因素	512
三、阳极效应及其产生原因	514
§ 14—9 熔盐电解生产镁和铝的基本原理	514
一、镁电解生产的基本原理	514
(一) 电解质组成选择的依据	514
(二) 电解质组成的化学性质	515
二、铝电解生产的基本原理	516
(一) $NaF-AlF_3$ 体系的结构	516
(二) $Na_3AlF_6-Al_2O_3$ 体系的结构	517
(三) 铝电解时的电极反应	517

第一章 金属和合金的熔化和凝固

§ 1—1 金属的熔化和凝固过程

一、金属熔化和凝固过程的某些特征

在火法冶金中，除了少数如钨、钼等高熔点的金属系呈固态粉末生产以外，其他许多金属都是呈液体状态产出，然后通过浇铸而凝固成各种需要形状的金属锭。因此，金属的熔化和凝固，无论是对金属的冶炼或是对其浇铸来说，都是基本的过程。许多金属的化合物，如氧化物、硫化物、卤化物等，也须在冶炼或熔盐电解时经熔化而成为熔体。

金属及其化合物都是晶体物质，这些物质在固体状态具有空间晶格的结构。组成晶体的质点（原子、离子、分子）在晶体中有规律地按空间晶格的结点排列。质点在整个晶体范围内的这种井然有序的排列，称为远程次序。随着温度的升高，质点的振幅以及晶格结构中的缺陷数目都增大。但是，直到熔点为止，绝大多数的质点仍然位在晶格结点上。

在熔化时，质点与质点之间的平均距离变得相当大，以致质点已不能保持晶体所特有的有规则的排列——远程次序被破坏。当然，远程次序的消失会使液体失去固体所具有的某些性质（如硬度、各向异性等）。但是，质点间相对的排列仍然保持着所谓的近程次序，亦即在液体的微观体积中有配置条理大致与晶体中相同的质点群存在。这些概念已经为熔融金属的 x -射线结构研究所证实。

大多数金属及其化合物在熔化时，其体积、密度、可压缩性、膨胀系数、熵、焓和热容等的变化都比较小。固态和液态的结构质点的形状及其热运动特征在熔化前后也没有太大的改变。所有这一切都表明：在熔化温度附近，也就是在通常的冶金温度条件下（在火法冶金中经常是遇到过热不超出熔点 $50^{\circ}\sim 100^{\circ}C$ 的熔体），就结构上的特征来说，液体与固体比液体与气体更相近似。

金属和其他晶体物质的熔化过程，可用图 1—1 所示的熔化曲线来描述。当加热于纯金属时，质点的动能增大，于是温度升高。当温度达到相当于 a 点的熔化温度时，固体便在吸热进程中熔化。但这时所吸收的热量全部消耗在破坏晶格时反抗质点间相互作用力所作的功上，也就是说，此热量是用来改变金属的状态而不能增大质点的动能，因此，金属的温度停止上升，如图 1

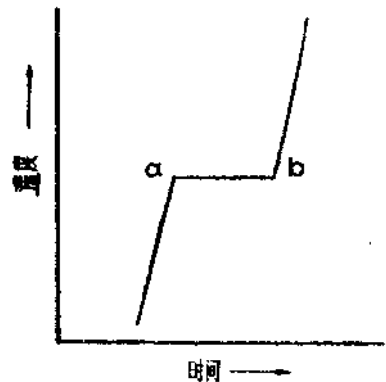


图 1—1 纯金属的熔化曲线

—1 熔化曲线上 ab 一段水平部分所示。这一现象将继续下去，直到全部金属都变为液体时为止。及达 b 点，在继续加热的条件下，液体质点的动能又开始增大，也就是说，液体的温度又继续升高。

具有严格固定的熔点，是金属及其他晶体物质的一种特征。当晶体熔化时，其中质点间排列的远程次序消失，只留下液体（熔体）所特有的近程次序。

必须指出：无定形物质与晶体物质相反，没有固定的熔点。这是由于无定形物质（如玻璃）甚至在固体状态其中质点的排列也只具有近程次序，在这个意义上它与液体没有区别。可以设想，没有晶体物质所特有的远程次序是无定形物质没有固定熔点的原因。当无定形物质熔化时，只是质点的温度逐渐变化及其振动加剧，但没有象图 1—1 上所示那样的由固态变为液态的明显的固定转变点。

应指出：有些金属及化合物，在固态中发生由一种晶型变到另一种晶型的晶型转变或同素异晶转变过程。

晶型转变有其一定的温度范围，在此温度范围内某一晶型稳定，在达到某一一定的温度时，便发生从一种固相转变为另一种固相的转变过程。这个转变温度完全与熔化温度（凝固温度）相似，因为晶型转变也是发生于一定的温度，而且在晶型转变时也有热效应发生。

凝固过程是与熔化过程相反的过程。因此，按其实质说来，金属的凝固过程，乃是原子从接近程次序排列和具有显著流动性的非晶状态转变到按一定几何图形排列成空间晶格并围绕自己的平衡位置振动的结晶状态的一种转变过程。

金属的凝固（结晶）过程像熔化过程那样，也可以用温度与时间作坐标的凝固（结晶）曲线来描述（图 1—2）。

当热从熔融金属排走时，液体便变冷，及达结晶温度，由于排走的热为金属凝固时放出的熔化热（凝固热）所补偿，故温度停止下降，当凝固过程完成以后，温度才又连续地降低，固态结晶金属亦继续冷却。图 1—2 中的曲线 1

表示理论的结晶过程，曲线 2 则表示结晶过程实际进行的情况。在此情况下，

液体连续地冷却到理论结晶温度 T_s 以下的过冷却温度 T_n 。当达到 T_n 时，便造成了进行凝固过程所必需的热力学条件。过冷却程度的数值 n 决定于理论结晶温度和实际结晶温度之差，亦即 $n = T_s - T_n$ 。

某些金属，由于过冷却程度很大，在结晶开始的瞬间，激烈地放出熔化热，以致温度突然升高并接近到理论温度，如图 1—2 中曲线 3 所示。实际上，铋的结晶情况就是如此。在所有金属之中，铋的过冷却程度最大，为 41°C 。对其他大多数金属说来，过冷却程度在 2°C — 20°C 之间，其中如锡为 20°C ，铜为 7°C ，金的过冷却程度只有 2.5°C 。金属的过冷却程度可于其冷却时用搅动熔体或在熔体中加入一小粒固体金属的办法减低到最小数值。

在缓慢冷却的情况下，温度降低的速率与冷却物和周围环境的温度差成正比，也就是说，可用下列方程表示：

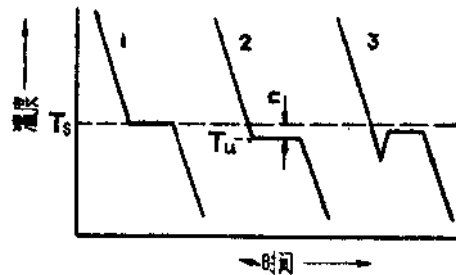


图 1—2 纯金属的凝固曲线

$$- \frac{dT_{\text{金属}}}{dt} = k(T_{\text{金属}} - T_{\text{环境}}) \quad (1-1)$$

式中： k 为比例系数。

由方程(1-1)知凝固曲线应凸向 T 轴，但实际上此曲线与直线相近似。此外，由于液态金属的热容比固态金属大，故图1-2中表示液态冷却的线段比表示固态冷却的线段具有较小的斜率。

如果金属在固态中有同素异晶转变发生，则在转变温度可观察到如在凝固温度（熔化温度）时那样的温度停止下降的现象，这是由于金属放出的相变热补偿了热量排除的缘故。锡的凝固曲线(图1-3)可作为这方面的典型例子。

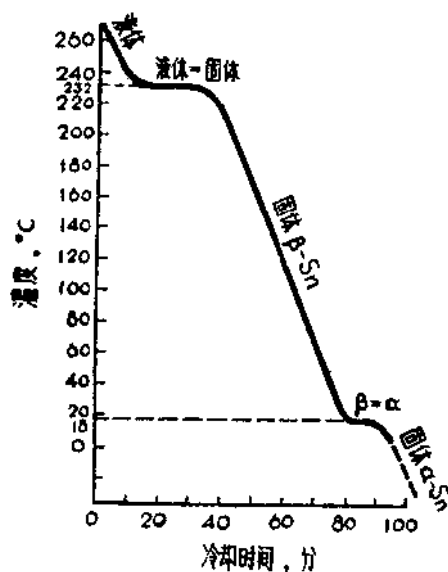


图1-3 锡的凝固曲线

二、金属熔化和凝固过程的热力学

(一) 金属熔化和凝固平衡的相变参数

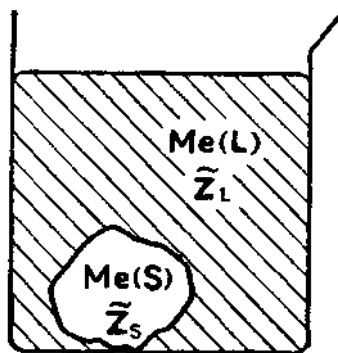


图1-4 固体金属与其液体的平衡共存

在 $Me_{(s)} = Me_{(l)}$ 这个单元两相体系中，由于成分不变，故平衡的相变参数为温度和压力。为了确定共存相中温度和压力之间的关系，现来考虑纯固体金属在熔化温度和1大气压下与该金属液体的平衡问题，如图1-4所示。

从图1-4可以想见，金属的原子有超过界面从固体进到液体或者从液体进到固体的自然趋势。在任何时间由一种聚集状态进到另一种聚集状态的原子数，决定于温度和压力。

通常，体系的变化趋向是用等压位变化的数值来表示。

设固体和液体在恒温和恒压下的克原子等压位各为 $\bar{Z}_{(s)}$ 和 $\bar{Z}_{(l)}$ ；显然，如果 $\bar{Z}_{(s)} < \bar{Z}_{(l)}$ ，

那末固体金属就会由于熔化而降低其等压位。也就是说，如果

$\bar{Z}_{(s)} > \bar{Z}_{(l)}$ ，固体 \rightarrow 液体；亦即固体熔化，因为 $\Delta Z < 0$ ；

$\bar{Z}_{(s)} = \bar{Z}_{(l)}$ ，固体=液体；亦即达成平衡，因为 $\Delta Z = 0$ ；

$\bar{Z}_{(s)} < \bar{Z}_{(l)}$ ，固体 \leftarrow 液体；亦即液体凝固，因为 $\Delta Z > 0$ 。

由此可见，在固体金属与液体金属之间建立动平衡的条件是：

$$\bar{Z}_{(s)} = \bar{Z}_{(l)}$$

以及

$$d\tilde{Z}_{(s)} = d\tilde{Z}_{(l)}$$

这个相或那个相的等压位，可由于相的温度和压力变化而发生变化。因此

$$d\tilde{Z} = f(T, P)$$

从数学上来说，温度和压力的影响，可通过对 T 和 P 的全微分 $d\tilde{Z}_{(s)}$ 和 $d\tilde{Z}_{(l)}$ 来表示。这样一来，得到：

$$d\tilde{Z}_{(s)} = \left(\frac{\partial \tilde{Z}_{(s)}}{\partial T} \right)_P \times dT + \left(\frac{\partial \tilde{Z}_{(s)}}{\partial P} \right)_T \times dP$$

以及

$$d\tilde{Z}_{(l)} = \left(\frac{\partial \tilde{Z}_{(l)}}{\partial T} \right)_P \times dT + \left(\frac{\partial \tilde{Z}_{(l)}}{\partial P} \right)_T \times dP$$

止于在平衡时 $d\tilde{Z}_{(s)} = d\tilde{Z}_{(l)}$ ，所以得到：

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \tilde{Z}_{(s)}}{\partial T} \right)_P \times dT + \left(\frac{\partial \tilde{Z}_{(s)}}{\partial P} \right)_T \times dP &= \left(\frac{\partial \tilde{Z}_{(l)}}{\partial T} \right)_P \times dT + \\ &\left(\frac{\partial \tilde{Z}_{(l)}}{\partial P} \right)_T \times dP \end{aligned}$$

利用热力学中已知的关系式，我们可以得到：

$$-\tilde{S}_{(s)}dT + \tilde{V}_{(s)}dP = -\tilde{S}_{(l)}dT + \tilde{V}_{(l)}dP$$

经整理后，上式变为：

$$(\tilde{V}_{(l)} - \tilde{V}_{(s)})dP = (\tilde{S}_{(l)} - \tilde{S}_{(s)})dT$$

从而，得到：

$$\frac{dT}{dP} = \frac{\Delta \tilde{V}}{\Delta \tilde{S}} \quad (1-2)$$

金属的熔化在热力学上是一个可逆的过程，从而熔化熵以下式表示：

$$\Delta \tilde{S}_m = \frac{q_{\text{可逆}}}{T} = \frac{\Delta \tilde{H}_m}{T_m} \quad (1-3)$$

将式(1-3)代入式(1-2)，就可导出金属熔化和凝固平衡的相变参数 T 和 P 的关系式如下：

$$\frac{dT}{dP} = \frac{T(\tilde{V}_{(l)} - \tilde{V}_{(s)})}{\Delta \tilde{H}_m} \quad (1-4)$$

式中： T 和 P —平衡的相变参数；

$\tilde{V}_{(l)}$ —金属在熔化温度 T_m 呈液体状态时的克原子体积；

$\tilde{V}_{(s)}$ —金属在熔化温度 T_m 呈固体状态时的克原子体积；

$\Delta \tilde{H}_m$ —过程的热效应或克原子熔化热。

方程(1-4)叫做克拉贝龙—克劳修斯方程，是火法冶金中的重要公式之一，可用来解决许多有关的实际问题。

1. 金属熔化过程的压力—温度 (P — T) 曲线 根据方程(1-4)，可绘出如图 1—5 所示的金属熔化过程的 P — T 曲线。在图 1—5 中，除了熔化曲线 OE 以外，还有升华曲线 OS 和蒸发曲线 OK 。后述各曲线将在另章中加以详细讨论。